

振動励起された1-ブタンチオール の分解反応

著者	加茂 徹
号	1037
発行年	1985
URL	http://hdl.handle.net/10097/9773

氏 名	加 茂 徹
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 61 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	振動励起された 1-ブタンチオール分解反応
指 導 教 官	東北大学教授 天野 果
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 会田 高陽 東北大学教授 天野 果 東北大学教授 松田 実 東北大学助教授 山田 宗慶

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

重質油中に含まれている硫黄は、例えばベンゾナフトチオフェンのようにチオフェンと縮合多環芳香族とが縮合したような化合物として存在している。これらは水素原子あるいは遊離基と容易に反応するため、重質油の燃焼あるいは熱分解ではこれらの有機硫黄化合物が重要な連鎖反応のキャリアとなり、重質油の反応全体に大きな影響を与えていると考えられる。このような含硫黄縮合多環芳香族の反応性の特徴が、主に共役系にあるのかあるいは硫黄固有の性質に由来するのを探るため、共役系のない環状スルフィドやチオールと水素原子との反応が検討されている。その結果、有機硫黄化合物の反応に関する二つの興味深い素過程が提案されている。その一つは水素原子が硫黄を直接攻撃し、準安定な硫黄 3 価の状態を経て既存のアルキル基と置き換わるという反応である。このような形式の置換反応は炭化水素では全く知られておらず、2 価の硫黄を含む有機硫黄化合物に特有の反応といえる。二つめは、反応途中で振動励起されたチオールが生成され、これから硫化水素が協奏的に脱離するという反応である。ただしこの脱硫化水素反応は、最終生成物に基づいて推定されているに過ぎず、その詳細はこれまでほとんど検討されていない。

本論文は、振動励起された 1-ブタンチオールの分解挙動を明らかにすることを目的とした。そのため振動励起された 1-ブタンチオールの関与が期待される種々の反応系を詳細に検討した。また種々の出発物質より異なる振動レベルに励起された 1-ブタンチオールを発生させ、励起エネルギー

ギーの大きさの違いが1-ブタンチオール分解経路へ与える影響も検討した。

第2章 1-ブタンチオールと水素原子との反応

振動励起された1-ブタンチオールが重要な反応中間体と推定されているものに、1-ブタンチオールと水素原子との反応がある。本章では重水素標識法を用いてこの反応の反応機構を詳細に検討した。さらに反応途中に生成される遊離基を、光イオン化質量分析計により直接検出することを試みた。

実験に用いた高速流通式反応装置の概略を図1に示す。反応を室温、圧力133~5320 Paの条件下で行った。水素および試料をそれぞれ大過剰のヘリウムで希釈し、反応器に導入した。水素のマイクロ波放電により水素原子を発生させた。テフロン製のサンプリングノズルを介して生成物の一部を取り出し、光イオン化質量分析計で観測した。光源には重水素またはクリプトンの放電ランプを使用した。また生成物を液体窒素トラップで一たん捕集し、ガラスアンプルに封入した後、GC法、GC-MS法で分析、同定する方法をも併用した。

1-ブタンチオールと重水素原子との反応において、光イオン化質量分析計で観測された生成物の質量スペクトルを図2に示す。 $m/z=89$ にn-ブチルチオ遊離基に相当する微弱なピークが認められる。また $m/z=91$ のピークが顕著に増加している。以上のことから、基質のn-ブチル基側の水素は重水素原子の攻撃に対して不活性であり、一方メルカプト基の水素は容易に引き抜かれて速やかに重水素と交換されることが明らかにされた。

この反応では、主にn-ブタンおよび1-ブテンの生成が認められた。重水素で標識した1-ブタンチオールと水素原子または重水素原子との反応から得られる生成物およびその重水素分布より、n-ブタンはn-ブチル遊離基と水素原子との再結合から、1-ブテンは基質の2位の水素とメルカプト基の脱離からそれ

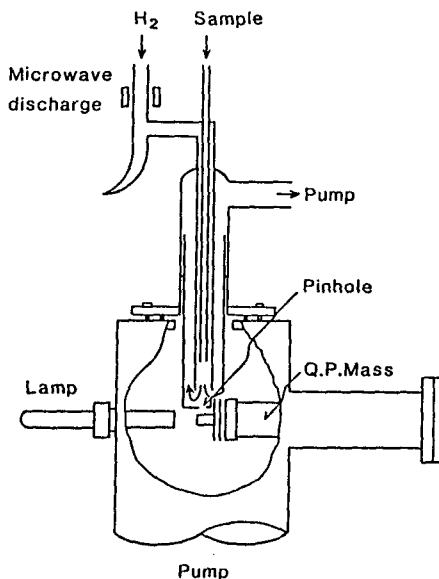


図1 光イオン化質量分析計付の高速流通式反応装置

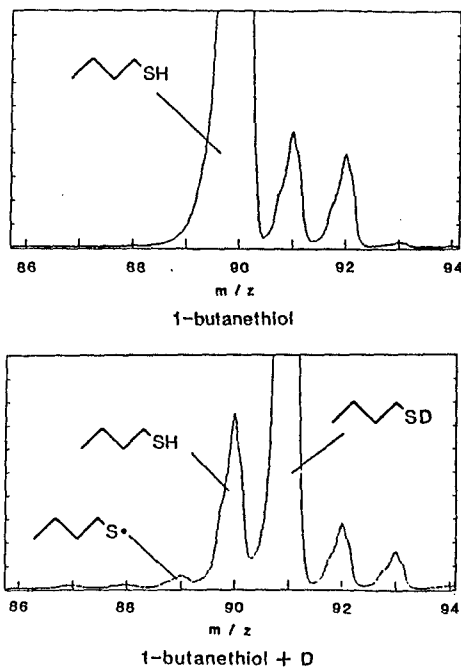
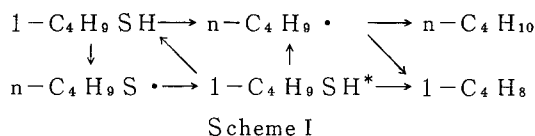


図2 生成物の質量スペクトル(1-ブタンチオール+重水素原子) Krランプ(10.03 eV)

ぞれ生成されることが明らかにされた。

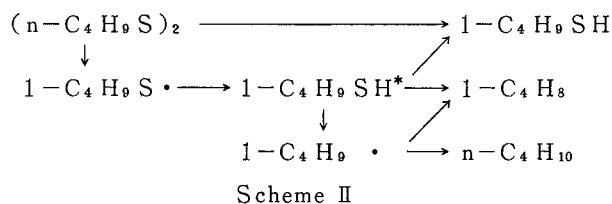
反応圧力を増加させると1-ブテン/n-ブタンの値が減少する傾向が認められた。これは圧力が高い場合、振動励起された1-ブタンチオールが熱浴分子と衝突して速やかに失活安定化して、結果的に1-ブテンへの分解が抑制されるためと考えられる。

以上の結果より、この反応は下記のScheme I に従うことが明らかにされた。遊離基に対して定常状態を近似することにより、各素反応の速度定数の比を求めた。1-ブタンチオールと水素原子との反応では、水素原子によるメルカプト基水素の引き抜きがメルカプト基の引き抜きに比べて5倍速いことが分かった。また振動励起された1-ブタンチオールのC-S結合の開裂は、硫化水素の協奏的な脱離とはほぼ同程度に起こることが分かった。



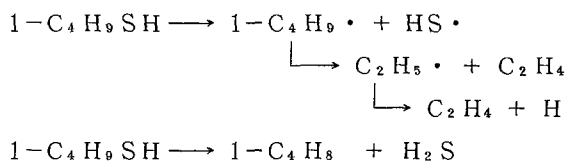
第3章 ジブチルジスルフィドと水素原子との反応

ジスルフィドと水素原子との反応では、チオ遊離基とチオールが生成する開始段階が提案されている。水素原子濃度が高ければ、このチオ遊離基と水素原子との再結合によって振動励起されたチオールの生成が期待される。本章ではジブチルジスルフィドと水素原子との反応を利用して振動励起された1-ブタンチオールを発生させることを試みた。見いだされた生成物およびその重水素分布と圧力依存性よりScheme IIの反応機構が明らかにされた。この反応で生成する振動励起された1-ブタンチオールの分解において、C-S結合の開裂が硫化水素の協奏的な脱離に比べて約2倍速いことが分かった。



第4章 チオランと水素原子との反応

本章ではチオランと水素原子との反応から振動励起された1-ブタンチオールを発生させることを試みた。この反応では1-ブタンチオールが主に生成した他、少量の1-ブテンと、微量のn-ブタンも生成した。重水素原子との反応における生成物の重水素分布や生成物分布の圧力依存性より、Scheme IIIに示す反応機構が明らかにされた。ここで生成の期待される1-ブタンチオールは、C-H結合の形成に由来するため、S-H結合の形成に由来する1-ブタンチオールに比べて20kJ・mol⁻¹ 高く振動励起されている。本反応系で振動励起された1-ブタンチオールからはほぼ選択的

$$\begin{array}{ccccc}
 \boxed{\text{C}_4\text{H}_8\text{S}} & & & & 1-\text{C}_4\text{H}_9\text{SH} \\
 \downarrow & & & \nearrow & \\
 \cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{SH} \longrightarrow & 1-\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}^* & \longrightarrow & 1-\text{C}_4\text{H}_8 \\
 & \downarrow & \nearrow & \\
 & n-\text{C}_4\text{H}_9\cdot & \longrightarrow & n-\text{C}_4\text{H}_{10}
 \end{array}$$


審 査 結 果 の 要 旨

有機硫黄化合物の分子構造および熱化学的諸性質は近年ようやく明らかにされつつあるが、それらの反応性との関係はいまだによく知られていない。本論文は有機硫黄化合物の基本的な反応特性を解明することを目的として、チオール、スルフィド、ジスルフィドなど二価の硫黄原子を含む化合物を対象として選び、それらに過剰の内部エネルギーを付与したときの動的挙動を実験的に検討したもので、全編6章からなっている。

第1章は緒論である。

第2章は水素原子との反応によって過剰の内部エネルギーを付与された1-ブタンチオールの挙動について述べたもので、この反応の初期段階が基質のメルカプト基水素の引き抜きによるブチルチオ遊離基の生成および基質の硫黄原子上での置換によるブチル遊離基の生成の二つの素過程からなることを明らかにするとともに、ブチルチオ遊離基からは主として1-ブテンが、またブチル遊離基からはもっぱらn-ブタンが最終生成物として回収されることを確かめている。ブチルチオ遊離基の生成に実験的根拠を与えたこと、およびそのものへの水素原子付加によって形成される振動励起された1-ブタンチオールが重要な中間体であると提案したことは新しい成果である。

上述の振動励起された1-ブタンチオールは協奏的脱硫化水素により1-ブテンを生成するか、あるいはその炭素-硫黄結合の開裂によってブチル遊離基を介してn-ブタンを生成するが、これら二つの反応経路の相対的重要度は振動励起の程度に支配される。第3章および第4章はそれぞれジブチルジスルフィドおよびチオランと水素原子との反応に関するもので、これらによって振動励起の程度の異なる1-ブタンチオールを発生させ、強く励起されたものほど協奏的脱硫化水素に有利であることを見いだしている。

第5章では1-ブタンチオールの均一気相熱分解を前章までの結果と比較し、上述の二つの反応経路のうち、炭素-硫黄結合の開裂だけが有意な反応であることを明らかにしている。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、水素原子照射法を駆使して有機硫黄化合物の分解反応の特徴を検討したもので、有機工業化学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。